

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年9月23日 (23.09.2004)

PCT

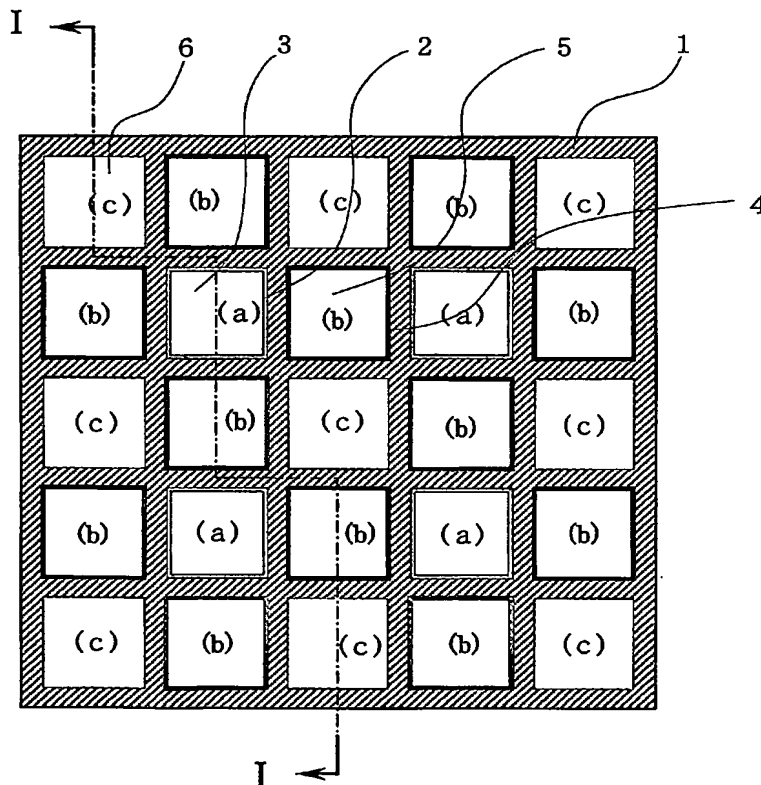
(10) 国際公開番号  
WO 2004/082050 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 8/02, 8/12, 8/04, 8/24  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003316  
(22) 国際出願日: 2004年3月12日 (12.03.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-070854 2003年3月14日 (14.03.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社シンクタンク・フェニックス (THINKTANK PHOENIX, LTD.) [JP/JP]; 〒1640002 東京都中野区上高田2丁目5番14号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳥山 彰 (TORIYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒1640002 東京都中野区上高田2丁目5番14号 Tokyo (JP).  
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB TYPE SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL

(54) 発明の名称: ハニカム型固体電解質燃料電池



(57) Abstract: An SOFC type fuel cell being small in size, large in output and excellent in efficiency, starting characteristics and load variation characteristics. A honeycomb type solid electrolytic fuel cell is formed of a honeycomb structure having square cell sections, wherein cells adjacent to the wall surfaces constituting a fuel pole cell (a) function as air pole cells (b), and cells adjacent to the corners of wall surfaces of the fuel pole cell and adjacent to the wall surfaces constituting air pole cells function as cooling air cells (c), whereby fuel pole cells, air pole cells and cooling air cells are arranged in longitudinal and lateral rows so that cells of the same type appear in every other location.

(57) 要約: 小型・大出力で効率がよく、かつ起動特性及び負荷変動特性に優れたSOFC型燃料電池を提供する。四角形のセル断面を有するハニカム構造体により形成されており、燃料極セル(a)を構成する壁面と隣接するセルを空気極セル(b)、該燃料極セルの壁面の角部に隣接しかつ空気極セルを構成する壁面に隣接するセルを冷却

[続葉有]

WO 2004/082050 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ハニカム型固体電解質燃料電池

## 技術分野

本発明は固体電解質材料、燃料極材料もしくは空気極材料の何れかを構造体を用いたハニカム型固体電解質燃料電池に関する。

## 背景技術

燃料電池は、リン酸水溶液及び溶融炭酸塩等の液体基質を用いた第一世代の燃料電池から、固体高分子型燃料電池（以下、PEFCとする）及び固体電解質型燃料電池（以下、SOFCとする）等の第二世代に移行しつつある。これら第二世代の燃料電池の内、PEFCは、電解質にフッ素系又は炭化水素系高分子電解質膜を用いるものであるが、燃料が純水素（ $H_2$ ）に限定されること、極めて狭い範囲の温度制御（ $65 \sim 85^\circ C$ ）を要すること、電解質膜中の水分（ $H_2O$ ）含有量の微妙なコントロールが必要なこと、高価な白金触媒を大量に使用すること、耐久性が2000～3000時間程度に留まること、凍結不可であるため凍結の恐れのある寒冷地では使用できないことなど多くの欠点がある。

更に、燃料が純水素に限定されるため、既存の社会インフラ（ガス、LPG、石油など）を全面的に水素システムに再構築する必要があり、膨大な社会インフラ投資を必要とする。これらの費用は水素製造コストに上乗せされ、単位発熱量当たり単価の増大を招く。

加えて、作動温度が低く、従って排気温度も低いため、例えば熱電併給システム（コージェネレーション）では有効に廃熱回収することが難しく、熱需要が電力需要を上回る場合は高価な水素燃料による助燃を必要とし、熱バランスの観点から必ずしも最適な省エネルギーシステム構成とならない欠点がある。

またPEFCは高価な純水素燃料に限定されるため、水素製造コストを含めた効率の観点からは、既存の熱機関及びハイブリッド車等に比べ必ずしも優位性があるとは言い難い。

一方、S O F Cは、純水素以外の多種多様な炭化水素系燃料が使用可能で、かつ全ての燃料電池の中で最も高い理論発電効率を持つ。しかし、従来のS O F Cは電解質にイットリア安定化ジルコニア（Y S Z）を用いていたため、1 0 0 0℃程度の高温で作動させる必要があり、燃料電池本体のみならず、構造体の多くの部分に耐熱性のセラミックスが使用されていた。このため、温度分布の不均一によって発生する熱応力による破損を防ぐため、数時間から十数時間かけて起動する必要があった。また、急激な負荷変動にも追従できない欠点があった。

近年、スカンジウム安定化ジルコニア（S c S Z）及びランタンガレド系固体電解質（L S G M）など、6 5 0～8 0 0℃で1 0 0 0℃のY S Zと同等の酸素イオン伝導度を有する固体電解質材料が開発され、構造体の多くの部分に金属材料が使えるようになり、構造設計の自由度は大幅に向上しつつある。しかしながら、S O F C本体の構造は、円筒形チューブ群もしくは円盤積層型による構成が採用されているため、構造体各部に発生する熱応力を十分に低減することができず、起動時間を充分には短縮できない欠点があった。

更に従来のS O F Cは、発電性能を維持し材料及び構造体に加わる熱応力による破損を防止するため、システム内部の温度を略1 0 0 0℃の高温状態に均一に保持する必要があり、供給する燃料ガス及び空気ともベンチュリー等で排気ガスを吸引して混合し、強制循環しなければならなかった。このため、燃料濃度及び酸素濃度ともに希釈されて低濃度の状態で供給されることとなり、燃料電池の単位面積当りの出力密度を上げることができない欠点があった。

これらをより詳細に説明するために、円筒型セルユニットを用いた従来の典型的なS O F Cのシステム構成と機能について図7を用いて説明する。

燃料は燃料入口6 1から供給され、円筒形の内部改質部器6 2を通る間に昇温され、端部で反転して燃料極に沿い矢印6 3の方向に流れる。未反応燃料を含む燃料排気ガスは戻りライン6 4を通った後、燃料入口ベンチュリー6 5により吸引されて燃料供給ラインに戻される。余剰の燃料排気ガスは、燃料排気管6 6を通り燃焼器7 4に供給される。

一方、酸化剤である空気は、空気入口7 7から供給され、空気ヘッダー6 8から矢印6 9の方向に流れる間に予熱され、セルユニットの端部で反転して空気極

70の方向に流れ、燃料電池に酸素を供給する。燃料電池に酸素を供給した後の空気は、空気排気管を矢印71の方向に流れ、空気入口ベンチュリー72により吸引されて空気供給ラインに戻される。余剰の空気は排気管を矢印73の方向に流れ、燃焼器74で燃料排気ガスと混合し燃焼して排気管75を通して排気口76から排気される。

このような構成としているため、従来のSOFCは冷間状態から発電可能な高温状態まで、セルユニット全体の温度を均一にして熱応力による破損を回避しつつ、燃料ガス及び空気を強制循環させながら徐々に昇温する必要がある、このため装置を起動してフルパワーに至るまでのウォーミングアップに多くの時間を要し、利便性に欠ける欠点があった。

更に、従来のSOFCは燃料側及び空気側の何れもベンチュリーを用いて排気を吸引し、供給ガスと混合して希釈された状態で強制循環し、併せて余剰となった排気燃料と排気空気とを混合して燃焼させ大気放出する構成としているため、排気中に多くの未反応燃料及び未反応酸素を含み、発電効率を十分には上げられない欠点があった。

一方、固体電解質を用いたハニカム構成の燃料電池の例として、特開平10-189023号公報及び特開平11-297343号公報などがある。

これらに開示されている燃料電池は、何れもイットリア安定化ジルコニア（YSZ）、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）を固体電解質として用いるハニカム構造体であるが、互いに隣接する燃料極セルと空気極セルを交互に配置する所謂市松模様を形成するハニカム型燃料電池であり、何れの場合もハニカムセル内部の発熱を効果的に除去する手段が設けられていない。このため、ハニカム内部に熱が蓄積されて内部温度が高くなる一方で、ハニカムの外周部分は放熱及び冷却により冷やされて、ハニカム中心部分と外周部分との間に大きな温度差が生じ、この温度差による熱応力でハニカムが破損する不具合があった。

このため、該燃料電池は、図7に示す従来例と同様、燃料電池を構成するハニカムセルの内部に大きな熱応力が生じないように、燃料ガス及び空気ともベンチュリーを用いて排気を吸引して供給ガスと混合し、希釈されたガスを強制循環させる構成にするとともに、装置を起動して正常稼動に至るまでのウォーミングア

ップに十分な時間をかけてゆっくり昇温する必要があり、利便性に欠ける欠点があった。

また、燃料ガス及び空気ともベンチュリーを用いて排気を吸引し混合して強制循環するため、循環燃料ガス中の燃料、循環空気中の酸素とも希釈されて濃度が低下し、更に排気ガス中に含まれる未反応燃料ガスの濃度、未反応酸素濃度も高くなり、発電効率を十分に高めることができない欠点があった。また単位面積当りの出力密度も上げられない欠点があった。

本発明は上記の欠点を解消するためになされたもので、ハニカム内部を均一に冷却することにより、燃料電池の内外部に発生する温度差を低減して熱応力の発生を防止し、また燃料及び空気とも希釈することなく高濃度のまま燃料電池に供給し、併せて燃料電池出口の燃料排気ガス中の残留未反応燃料及び排気空気中の残留未反応酸素とも十分に低濃度になるまで発電に利用することにより、小型で大出力で効率がよく、かつ起動特性及び負荷変動特性に優れたSOFC型の燃料電池を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明は上記の目的を達成するためになされたものであり、次のハニカム型固体電解質燃料電池を提供する。

(1) 固体電解質材料、燃料極材料又は空気極材料の何れかにより形成され、四角形のセル断面を有するハニカム構造体から成る燃料電池であって、該燃料電池の燃料極セルを構成する壁面に隣接するセルを空気極セル、燃料極セルの壁面の角部に隣接しかつ空気極セルの壁面に隣接するセルを冷却空気セルとすることにより、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルが各々1セル飛びに縦方向及び横方向に並んだ配列となるように構成したことを特徴とするハニカム型固体電解質燃料電池。

(2) 四角形のセル断面を有するハニカム構造体によって形成される、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルを有し、該ハニカム構造体は固体電解質材料、燃料極材料又は空気極材料の何れかにより形成されており、該燃料極セルを構成する壁面と隣接するセルを空気極セル、燃料極セルの壁面の角部に隣接しかつ空

気極セルの壁面に隣接するセルを冷却空気セルとすることにより、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルが1セル飛びに縦方向及び横方向に並んだ配列となるように構成したハニカム型燃料電池を、2以上積層して燃料電池セル群となし、相互に接続するハニカム型燃料電池の燃料極と空気極とをインターコネクターで接続して直列接続となし、前記セル群の両端部に設けた集電体により電気を取り出すようにしたことを特徴とするハニカム型固体電解質燃料電池。

(3) ハニカム構造体が固体電解質材料からなり、燃料極セルは該ハニカム構造体のセルの内面に燃料極を形成してなり、空気極セルは燃料極セルを構成する壁面に隣接するセルの内面に空気極を形成してなる上記(1)または(2)のハニカム型固体電解質燃料電池。

(4) セル断面が同一形状の正方形である上記(1)、(2)又は(3)のハニカム型固体電解質燃料電池。

(5) 燃料極セルのセル断面が正方形であり、空気極セルのセル断面が燃料極セルの壁面を長辺とする長方形であり、冷却空気セルのセル断面が空気極セルの短辺を一辺とする正方形もしくは空気極セルの短辺を直径とする円形である上記

(1)、(2)又は(3)のハニカム型固体電解質燃料電池。

(6) 四角形のセル断面を有する燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルのそれぞれの壁面の一部もしくは全部が湾曲又は波状である上記(1)～(5)の何れかのハニカム型固体電解質燃料電池。

(7) 燃料電池セル群の一方の端部に位置するハニカム型燃料電池の端部に、燃料極セル閉止面を備えかつ空気極セルの流路及び冷却空気セルの流路が貫通した第一集電体を接続して、該第一集電体に冷却空気導管が貫通した空気入出ユニットを接続し、

前記セル群の他方の端部に位置するハニカム型燃料電池の端部に、燃料極セルの流路、空気極セルの流路及び冷却空気セルの流路が貫通した第二集電体を接続し、該第二集電体に空気反転室、及び燃料供給管が貫通した排気燃料集合室を順次に接続して、該燃料排気集合室に燃料を供給するための燃料供給ヘッダーを接続し、

該排気燃料集合室の端面から空気反転室及び第二集電体をそれぞれ貫通して、燃料極セルの空気入出側端面近傍まで延出した燃料供給管を、燃料極セル内にセル内面との間に隙間を設けて挿入してなる上記（２）～（６）の何れかのハニカム型固体電解質燃料電池。

（８）冷却空気セルを流れる空気と空気極セルを流れる反応空気の向きを逆にして対向流とする上記（１）～（７）の何れかのハニカム型固体電解質燃料電池。

（９）ハニカム型固体電解質燃料電池を構成する、ハニカム型燃料電池セル、第一集電体、第二集電体、空気反転室、排気燃料集合室、燃料供給管などの構成部材の複数の機能部分を一体的に成形するか、又は接合して一体化してなる上記

（６）～（８）の何れかのハニカム型固体電解質燃料電池。

（１０）燃料供給管の内部に燃料改質触媒を充填し、燃料供給管内で燃料改質を行う上記（７）のハニカム型固体電解質燃料電池。

（１１）固体電解質がイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、スカンジウム安定化ジルコニア（ＳｃＳＺ）、ランタンガレート系固体電解質（ＬＳＧＭ、ＬＳＧＭＣ）又は $\text{C12A7}$ （ $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ）などの $\text{O}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 等のイオン電導性を有する固体電解質又は $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$ イオンを伝導する固体電解質である上記

（１）～（１０）の何れかのハニカム型固体電解質燃料電池。

#### 図面の簡単な説明

図１は本発明の実施例に係る燃料電池セルの簡略化した断面図である。

図２は図１のⅠ－Ⅰ部における簡略化した断面図である。

図３は本発明に係る積層された燃料電池セルの図１のⅠ－Ⅰ部における簡略化した断面図である。

図４は本発明による積層された燃料電池セルを用いて燃料電池ユニットを構成した一例を示す鳥瞰図である。

図５は本発明の他の実施形態に係る燃料電池セルの簡略化したセル断面図である。

図６は本発明の他の別の実施形態に係る燃料電池セルの簡略化したセル断面図である。

図７は従来技術によるＳＯＦＣの系統図兼断面図である。



## (符号の説明)

1	ハニカム構造体	2	燃料極
3	燃料極セル	4	空気極
5	空気極セル	6	冷却空気セル
13	インターコネクター部	15	空気極インターコネクター部
16	燃料極インターコネクター部	17	ハニカム燃料電池
17a	1段目ハニカム燃料電池	17b	2段目ハニカム燃料電池
17n	n段目ハニカム燃料電池	18	積層型ハニカム燃料電池
25	空気入出側端面	26	空気入出側集電絶縁ユニット
29	第一集電体	30	絶縁体
31	空気入出ユニット	32	冷却空気導管
33	空間	34	排気口
35	ヘッダー部	37	燃料供給側端面
38	第二集電体	39	絶縁体
40	燃料供給側集電絶縁ユニット	41	燃料供給側端面
42	燃料極導管	43	空気反転室
44	空気反転ユニット	45	端面
46	燃料供給管	47	燃料排気集合室
48	燃料排気ガス出口	49	燃料排気ガスユニット
51	燃料入口側端面	52	燃料供給ヘッダー
61	燃料入口	62	内部改質部器
64	戻りライン	65	燃料入口ベンチュリー
66	燃料排気管	67	空気入口
68	空気ヘッダー	70	空気極
71	空気排気管	72	空気入口ベンチュリー
74	燃焼器	75	排気管
76	排気口	77	空気入口

発明を実施するための最良の形態

本発明に係るハニカム型固体電解質燃料電池の構造及び機能を、図1乃至図3を参照して更に詳細に説明する。但し、以下の図面は本発明に係る燃料電池の理解を容易にするために例示するものであり、本発明はこれに限定されない。本発明において、ハニカム構造体（以下、ハニカムということもある）は、固体電解質材料、燃料極材料又は空気極材料の何れから形成できるが、通常は固体電解質材料が好ましい。燃料極材料又は空気極材料によりハニカム構造体を形成した場合も、燃料極又は反応空気極の何れか一方が電解質膜及び電極膜の2重膜構造となる点を除き全て同一であるので、以下の説明は全てハニカム構造体を固体電解質で形成した例により説明する。

本発明に係る固体電解質燃料電池は、図1に示すように四角形のセル断面を有し両端部が開口した固体電解質のハニカム1の内面に、コーティングもしくは接合して一体化し焼成して成る燃料極2を形成して燃料極セル3（図中、記号（a）で示す）とし、該燃料極セル3を構成する壁面に隣接するセルの内面に、コーティングもしくは接合して一体化し焼成して成る空気極4を形成して空気極セル5（図中、記号（b）で示す）とし、該燃料極セル3を構成する壁面の角部に隣接しかつ該角部の両側に位置する空気極セル5の壁面に隣接するセルを冷却空気セル6（図中、記号（c）で示す）とすることを特徴とする。

このような構成にすることにより、燃料極セル3、空気極セル5及び冷却空気セル6は、各々1セル飛びに縦方向及び横方向に列状に並ぶ配列となって、ハニカム1には図1に示す如く前記セルの規則的な配列が得られる。

このような燃料極セル3、空気極セル5及び冷却空気セル6の配置により、燃料極セル3は、セルを構成する壁面全てが空気極セル5と隣接し、一方、冷却空気セル6は、壁面全てが同様に空気極セル5と隣接するため、ハニカム1を内部まで均一に冷却できる冷却流路を確保することができる。図1はセル断面が正四角形もしくは正方形であるセルを碁盤目状に配列しているが、セル断面は菱目にすることもできる。ここでセル断面はハニカム1の各セルの通路に直交する方向の断面である。また、ハニカム1の断面形状も例示の四角形のものに限定されない。

図2は、図1のI—I断面である。燃料は、燃料極セル3を図2の矢印7から矢印8の方向に流れ、一方、反応空気は燃料の流れ方向とは逆に矢印9から矢印10の方向に流れる対向流とすることにより、燃料の入口側から出口側に至るまでの局所的な起電力を均一化することができる。

また、冷却空気セル6を流れる空気は、内部発熱により温度が上昇する燃料極セル3及び空気極セル5を効果的に冷却できるよう、反応空気とは逆に矢印11から矢印12の方向に流すことが望ましい。

このようなセル構造において、燃料極2は、該燃料極のハニカム1の一端面側（図2では右側）を燃料極セル3の隔壁端に沿って延出させて角フランジ型の燃料極インターコネクター部16を設けると共に、ハニカム体1の他端面側をハニカム1の全長より寸法Xだけ短くする。また空気極4は、燃料極3と逆にハニカム1の他端面側を空気極セル4の隔壁端に沿って延出させて角フランジ型の空気極インターコネクター部15を設け、ハニカム体1の一端部側をハニカム体1の全長より寸法Yだけ短くする。燃料極2と空気極4をこのように形成することにより、ハニカム燃料電池17を構成できる。

寸法X及び寸法Yは、ハニカムの材質、燃料の電気伝導度を考慮して最適な寸法が決められるが、概ね0.5～5.0mmとするのが望ましい。燃料極セル3及び空気極セル5にこのようにそれぞれ燃料極2及び空気極4を形成しない領域（寸法X及び寸法Y）を前記範囲で設けることにより、複数個のハニカム燃料電池17を後述するように積層したとき、隣接するハニカム燃料電池17の同極同志（燃料極と燃料極又は空気極と空気極）の間の電氣的絶縁が保たれる。

ハニカム燃料電池17の前記インターコネクター部16及び15は、それぞれ燃料極2及び空気極4の構成材料と同一としてもよい。しかし、燃料極セル3に接する面は強還元雰囲気であり、一方、反応空気極セル5に接する面は強酸化雰囲気であるため、酸化と還元の何れに対しても耐性のある材料が望ましい。この材料としては、例えば $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_3$ などの酸化物系材料、金（Au）や銀（Ag）などの貴金属、及びインコネル、ステンレス鋼などの耐熱鋼が用いられる。

図3は、本発明による固体電解質燃料電池の応用例における構造と機能を示す。1段目ハニカム燃料電池17aの空気極インターコネクター部15aと2段目のハニカム燃料電池17bの燃料極インターコネクター部16bとが接続するように積層し、以下同様にしてn段積層することにより、ハニカム燃料電池17をn段直列接続した積層型ハニカム燃料電池18を得ることができる。

積層面での空気極インターコネクター15aと燃料極インターコネクター部16bとの接続部は、圧着もしくは接合により一体化されてインターコネクター部13（図3参照）を形成する。

なお、空気極インターコネクター部15と燃料極インターコネクター部16との積層方法は、図3に示す構成と左右が反対となる構成、すなわち積層型ハニカム燃料電池18の左端面に燃料極インターコネクター部16nが露出し、右端面に空気極インターコネクター部15aが露出する構成としても良い。

この積層型ハニカム燃料電池18に供給される燃料は、図3に示すIIIa面側から燃料極セル（a）内に矢印19の方向から供給され、燃料極で電気化学反応により生成した水蒸気（ $H_2O$ ）と、未反応水素（ $H_2$ ）、二酸化炭素（ $CO_2$ ）及び窒素（ $N_2$ ）との混合ガス、又は水蒸気と未反応水素及び二酸化炭素との混合ガスとなって矢印20から流出する。

一方、積層型ハニカム燃料電池18内部を冷却するための冷却空気は、燃料の流入方向と同一のIIIa面側から冷却空気セル（c）内に矢印21の方向に供給され、冷却空気セルのセル壁面を冷却し自身の温度を上昇する。セル壁面を冷却した後の空気は、端面IIIbから矢印22の方向に流出する。

矢印22から流出した高温空気は方向を反転し、空気極セル（b）内に端面IIIbから矢印23の向きに流入し、空気極4に酸素を供給し、酸素濃度を低減しつつ空気極セル（b）の端面IIIaから矢印24の方向に流出する。

なお、ハニカム燃料電池17を積層してなる積層型ハニカム燃料電池18の積層数は、ハニカム燃料電池17を構成するセルの長さ、必要とする出力電圧、選定する電解質の材料、ハニカムのセルサイズ、排気燃料中の未反応燃料の割合、系統全体のヒートバランス、更には系統全体の経済性をも考慮し最適な積層数が

決められる。したがって、積層型ハニカム燃料電池 18 の積層数は特定されないが、通常は 3 ～ 10 個である。

ハニカム 1 に用いる固体電解質材料として、イットリア安定化ジルコニア (Y S Z)、スカンジウム安定化ジルコニア (S c S Z)、ランタンガレート系固体電解質材 (L S G M、L S G M C) 又は C 1 2 A 7 ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等を挙げることができる。更に、L S G M としては、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_x$  及び  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_x$ 、また L S G M C としては  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_x$  及び  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_x$  が例示される。そして、Y S Z としては、例えば  $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  をドーブした 8 モル %  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 、S c S Z としては 8 モル %  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$  などが好ましく使用できる。これらは何れも  $\text{O}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  イオン伝導性を有する物質であるが、近年研究されつつある  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$  イオン伝導性を有する物質も本発明で定義する固体電解質材に含まれる。

また、電極膜材料としては、公知又は周知のものを使用することができる。例えばアノード (燃料極) には Ni 及び Ni サーメット、カソード (空気極) には  $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  などをそれぞれ好ましい材料として挙げることができる。

なお、図 1 乃至図 3 による説明は全てハニカム 1 を構成する材料を固体電解質材料としているが、ハニカム 1 を空気極材料で構成し、燃料極セルの内面に電解質材料をコーティングもしくは接合し、更に燃料極材料をコーティングもしくは接合して 2 層に形成しても良い。また、ハニカム 1 を燃料極材料で構成し、空気極セルの内面に電解質材料をコーティングもしくは接合し、更に空気極材料をコーティングもしくは接合して 2 層に形成しても良い。

#### (実施例)

本発明に係る固体電解質燃料電池の実施例を図 4 により更に詳細に説明する。なお、積層型ハニカム燃料電池 18 は、図 1 乃至図 3 では 5 行 × 5 列のセルから成るハニカム構造体であるのに対し、図 4 ではより実用機に近い 7 行 × 7 列の構成としているが、この点以外の他の構造及び機能は全て図 1 乃至図 3 で説明した内容と実質的に同じである。

なお、図4は上下2段に分離した図となっているが、これは図の配置上便宜的に2段に分けたもので、実際は全ての部分が一つの中心線上に直列に接続されている。

積層型ハニカム燃料電池18は、空気入出側端面25に、燃料流路部分のみ閉止したハニカム状の空気入出側集電絶縁ユニット26が矢印28に沿って接続され一体化される。

第一集電体29及び絶縁体30を具備する空気入出側集電絶縁ユニット26は、更にその上流側に空気入出ユニット31が接続される。この空気入出ユニット31は、冷却空気セル6（図1参照）と連通する冷却空気導管32が貫通した空間33及び排気口34を有しており、燃料電池からの排気気は排気口34から矢印54の方向に排気される。

冷却空気はヘッダー部35に矢印36から供給され、ヘッダー部35に連通した冷却空気導管32に略均等に配分されて、集電絶縁ユニット26を通り、積層型ハニカム燃料電池18に供給される。

一方、積層型ハニカム燃料電池18の燃料供給側端面37には、セルが貫通し積層型ハニカム燃料電池18と同一のセル断面形状を有する、第二集電体38及び絶縁体39を具備する燃料供給側集電絶縁ユニット40が接続される。集電絶縁ユニット40の燃料供給側端面41には、燃料極セルと連通する燃料極導管42が貫通した空気反転室43を有する空気反転ユニット44が接続され、冷却空気セルを通過した空気は、空気反転室43に集合した後、反転して、空気極セルに流入する。

更に、空気反転ユニット44の端面45には燃料排気ガスユニット49が接続される。該燃料排気ガスユニット49は、燃料供給管46、燃料排気集合室47及び燃料排気ガス出口48を具備しており、前記燃料供給管46は空気反転ユニット44を貫通する燃料極導管42、集電絶縁ユニット40の燃料極に連通するセル及び積層型ハニカム燃料電池18の燃料極セルを貫通し、燃料極との間に適度の隙間を有して、積層型ハニカム燃料電池18の空気入出側端面25近傍まで延出している。

燃料排気ガスは、積層型ハニカム燃料電池 18 の空気入出側端面 25 において反転して燃料供給管 46 と燃料極 2 (図 1 参照) の隙間を通り、この間に反応空気と反応して発電を行う。発電を終えた燃料排気ガスは、燃料排気集合室 47 で集合した後、燃料排気ガス出口 48 から矢印 50 の方向に排気される。また、燃料排気集合室 47 の燃料入口側端面 51 には燃料供給ヘッダー 52 が接続されており、矢印 53 から燃料供給ヘッダー 52 内に供給された燃料は、該燃料供給ヘッダー 52 で略均等に配分されて、燃料供給管 46 に供給される。更に、燃料供給管 46 の内部に燃料改質触媒、例えばニッケル (Ni) をセラミック基体に分散担持した触媒を充填し、燃料供給管内を通る燃料ガスを該触媒によって  $H_2$  及び CO の混合ガスに改質することにより、カーボン (C) を析出することなく、改質ガスを燃料極に供給できる。

矢印 54 から排気された排空気及び矢印 50 から排気された燃料排気ガスは、図示しない配管もしくは構造空間を通り図示しない燃焼器で混合・燃焼し、大気に放出される。

なお、燃焼器で混合・燃焼した排気ガスは図示しない熱交換器により冷却空気を予熱して熱回収を図っても良い。更に、燃焼器で混合・燃焼した排気ガスは、空気圧縮機とタービンから成る図示しないガスタービンにより冷却空気を加圧して系統全体を加圧状態に保ち、発電効率の向上及びコンパクト化を図っても良い。

また、図 4 に例示する固体電解質燃料電池では、ハニカム型燃料電池セル、第一集電体、第二集電体、空気反転室、排気燃料集合室、燃料供給管などの、固体電解質燃料電池を構成する機能部分を別部材として製作しているが、複数の機能部分を一体的に成形するか、又は接合して一体化することができるものについては、別部材として製作しないで適宜一体化してもよい。

更に、本例は、図 1 に示すように冷却空気セル、燃料極セル、空気極セルが全て同一断面形状を有する正方形のハニカムについて説明しているが、これらのセルは本発明の目的が達成できる形状であれば、全てのセル断面を同一にする必要はない。例えば、図 5 に示すようにセル断面はセルの種類 a、b、c によって変えることができる。すなわち、燃料極セル 3 のセル断面を正方形とし、空気極セル 5 のセル断面を燃料極セル 3 の壁面を長辺とする長方形とし、冷却空気セル 6

のセル断面を該空気極セル5の短辺を一辺とする正方形もしくは該空気極セル5の短辺を直径とする円形にしてもよい。なお、図5のI-I部における断面図はセル幅がセルの種類によって異なる点を除き図2と実質的に同一であるので、図示を省略している。

ハニカム1のセル断面をこのようにセルの種類によって変え、燃料極セル3のセル断面もしくは容積を相対的に大きくすることにより、燃料電池の単位容積当たり出力を大きくすることができる。燃料極セル3のセル断面を拡大する結果、空気極セル5及び冷却空気セル6の各セル断面は燃料極セル3より縮小し、特に冷却空気セル6のセル断面は縮小する。しかし、冷却空気セル6の温度分布解析や実験により、冷却空気セル6の断面は燃料電池の稼動に支障しない範囲内で縮小を図ることができる。

更に、図6に一例を示すようにセル断面が四角形のセルの各辺の一部又は全部を湾曲もしくは波状にした変形四角形としてもよい。また、この変形四角形を図5に示す異形四角形と組み合わせてもよい。このようにハニカム1のセル断面の電極面積を増加させることにより、燃料電池の単位容積当たり出力を更に大きくすることができる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明によれば、図7で示した従来技術のように燃料及び反应用空気とも、排空気及び排燃料ガスを吸引して希釈し循環使用することが無いので、濃度の高い燃料及び酸素濃度の高い空気を用いることができ、単位容積当りの発電出力が向上し、小型化・軽量化に寄与する。

また、燃料電池から排気される燃料排ガス中の未反応燃料濃度及び排気する空気中の酸素濃度とも大幅に低減でき、かつハニカムの内部で発生する熱を奪い温度が上昇した冷却空気は方向を反転して空気極セルに送られ、燃料電池として機能するための反应用空気として用いられるため熱回収がなされ、発電効率が大幅に向上する。



更に、ハニカム内部まで均一に冷却できるため、ハニカム内部とハニカム外周部との温度差が無くなり、熱応力を大幅に低減できるので、急速起動が可能となり、かつ急激な負荷変動に対しても迅速に追従できる。

加えて、図7に示す従来技術のようにベンチュリーを駆動するために燃料ガス及び空気とも圧力損失が低下し、燃料電池を機能させる上で必要な動力を最小限に押さえることができる。

## 請求の範囲

1. 固体電解質材料、燃料極材料又は空気極材料の何れかにより形成され、四角形のセル断面を有するハニカム構造体から成る燃料電池であって、該燃料電池の燃料極セルを構成する壁面に隣接するセルを空気極セル、燃料極セルの壁面の角部に隣接しかつ空気極セルの壁面に隣接するセルを冷却空気セルとすることにより、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルが各々1セル飛びに縦方向及び横方向に並んだ配列となるように構成したことを特徴とするハニカム型固体電解質燃料電池。

2. 四角形のセル断面を有するハニカム構造体によって形成される、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルを有し、該ハニカム構造体は固体電解質材料、燃料極材料又は空気極材料の何れかにより形成されており、前記燃料極セルを構成する壁面と隣接するセルを空気極セル、燃料極セルの壁面の角部に隣接しかつ空気極セルの壁面に隣接するセルを冷却空気セルとすることにより、燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルが1セル飛びに縦方向及び横方向に並んだ配列となるように構成したハニカム型燃料電池を、2以上積層して燃料電池セル群となし、相互に接続するハニカム型燃料電池の燃料極と空気極とをインターコネクターで接続して直列接続となし、前記セル群の両端部に設けた集電体により電気を取り出すようにしたことを特徴とするハニカム型固体電解質燃料電池。

3. ハニカム構造体が固体電解質材料からなり、燃料極セルは該ハニカム構造体のセルの内面に燃料極を形成してなり、空気極セルは燃料極セルを構成する壁面に隣接するセルの内面に空気極を形成してなる請求項1または2に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

4. セル断面が同一形状の正方形である請求項1、2又は3に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

5. 燃料極セルのセル断面が正方形であり、空気極セルのセル断面が燃料極セルの壁面を長辺とする長方形であり、冷却空気セルのセル断面が空気極セルの短辺を一辺とする正方形もしくは短辺を直径とする円形である請求項1、2又は3に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

6. 四角形のセル断面を有する燃料極セル、空気極セル及び冷却空気セルのそれぞれの壁面の一部もしくは全部が湾曲又は波状である請求項1～5の何れかに記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

7. 燃料電池セル群の一方の端部に位置するハニカム型燃料電池の端部に、燃料極セル閉止面を備えかつ空気極セルの流路及び冷却空気セルの流路が貫通した第一集電体を接続して、該第一集電体に冷却空気導管が貫通した空気入出ユニットを接続し、

前記セル群の他方の端部に位置するハニカム型燃料電池の端部に、燃料極セルの流路、空気極セルの流路及び冷却空気セルの流路が貫通した第二集電体を接続し、該第二集電体に空気反転室、及び燃料供給管が貫通した排気燃料集合室を順次に接続して、該燃料排気集合室に燃料を供給するための燃料供給ヘッダーを接続し、

該排気燃料集合室の端面から空気反転室及び第二集電体をそれぞれ貫通して、燃料極セルの空気入出側端面近傍まで延出した燃料供給管を、燃料極セル内にセル内面との間に隙間を設けて挿入してなる請求項2～6の何れかに記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

8. 冷却空気セルを流れる空気と空気極セルを流れる反応空気の向きを逆にして対向流とする請求項1～7の何れかに記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

9. ハニカム型固体電解質燃料電池を構成する、ハニカム型燃料電池セル、第一集電体、第二集電体、空気反転室、排気燃料集合室、燃料供給管などの構成部材の複数の機能部分を一体的に成形するか、又は接合して一体化する請求項7又は8に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

10. 燃料供給管の内部に燃料改質触媒を充填し、燃料供給管内で燃料改質を行う請求項7に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

11. 固体電解質がイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ)、ランタンガレート系固体電解質又は  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) などの  $O^-$ 、 $O^{2-}$  等のイオン電導性を有する固体電解質又は  $H^+$ 、 $H^-$  イオンを伝導する固体電解質である請求項1～10の何れか一つに記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

12. ランタンガレート系固体電解質が $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_x$ 、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_x$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_x$ 又は $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_x$ である請求項11に記載のハニカム型固体電解質燃料電池。

図 1

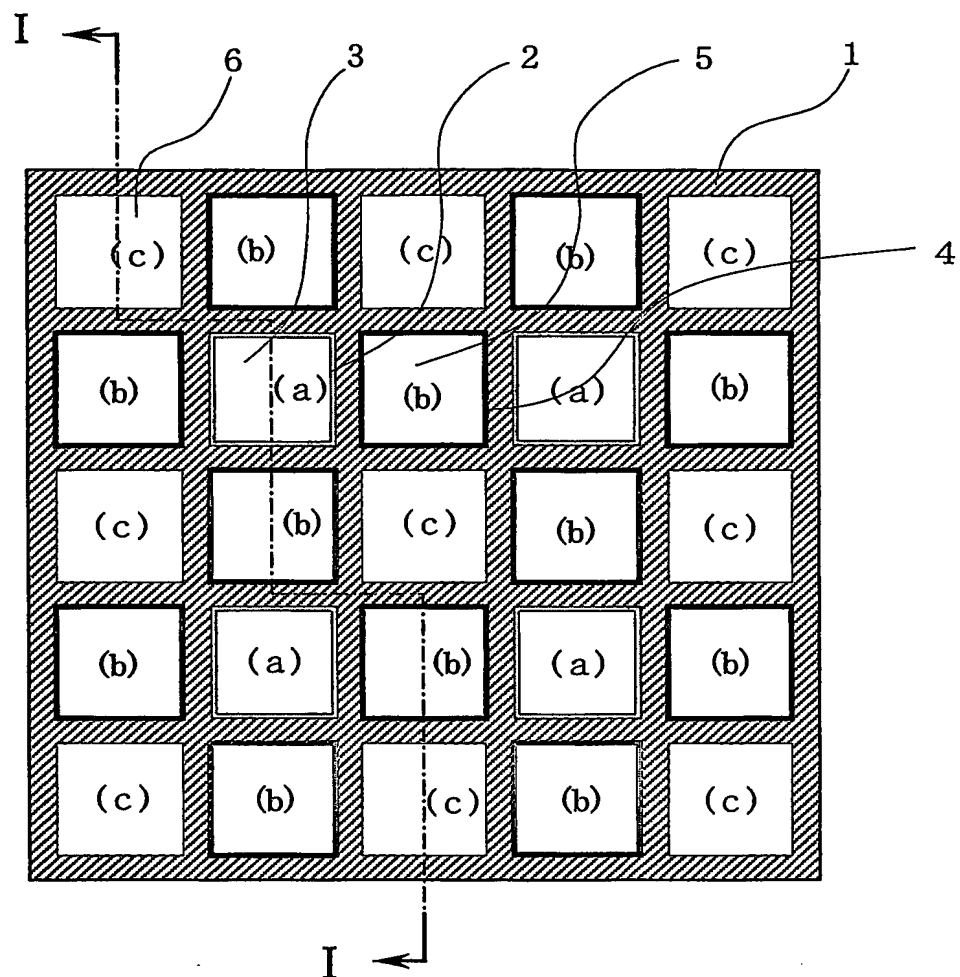


図 2

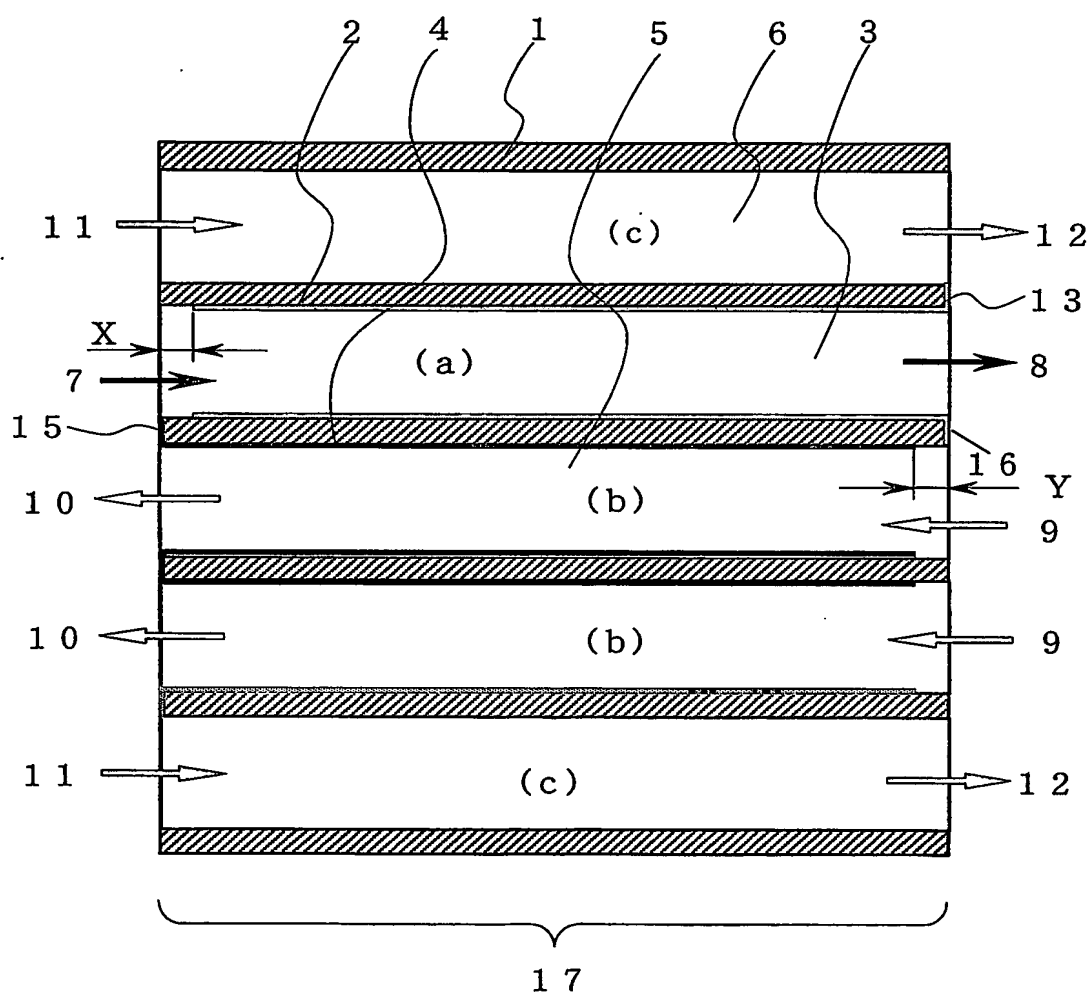


図 3

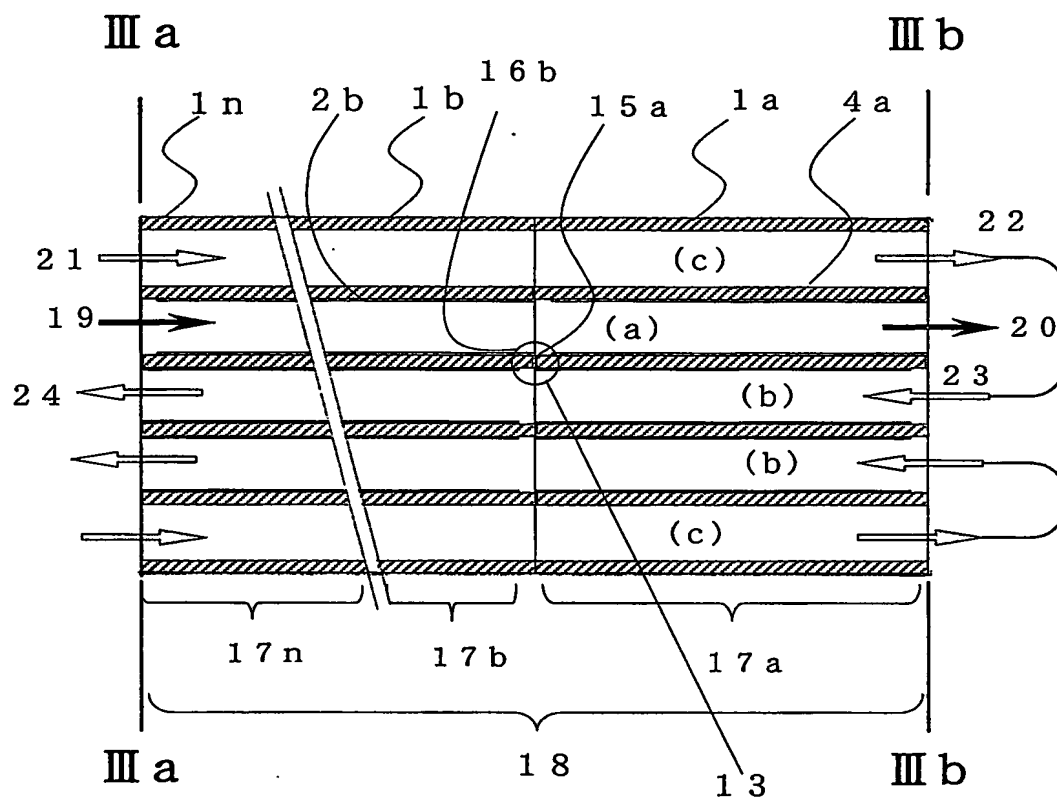


図4

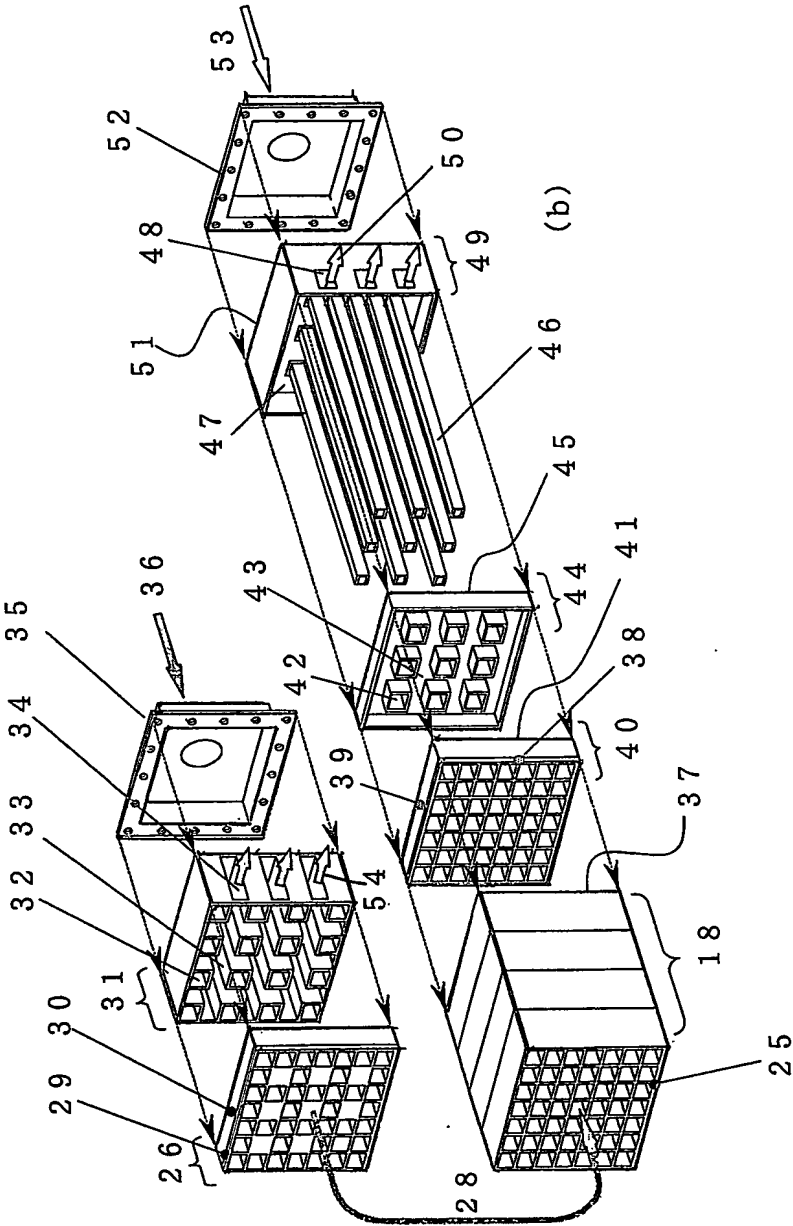




図 5

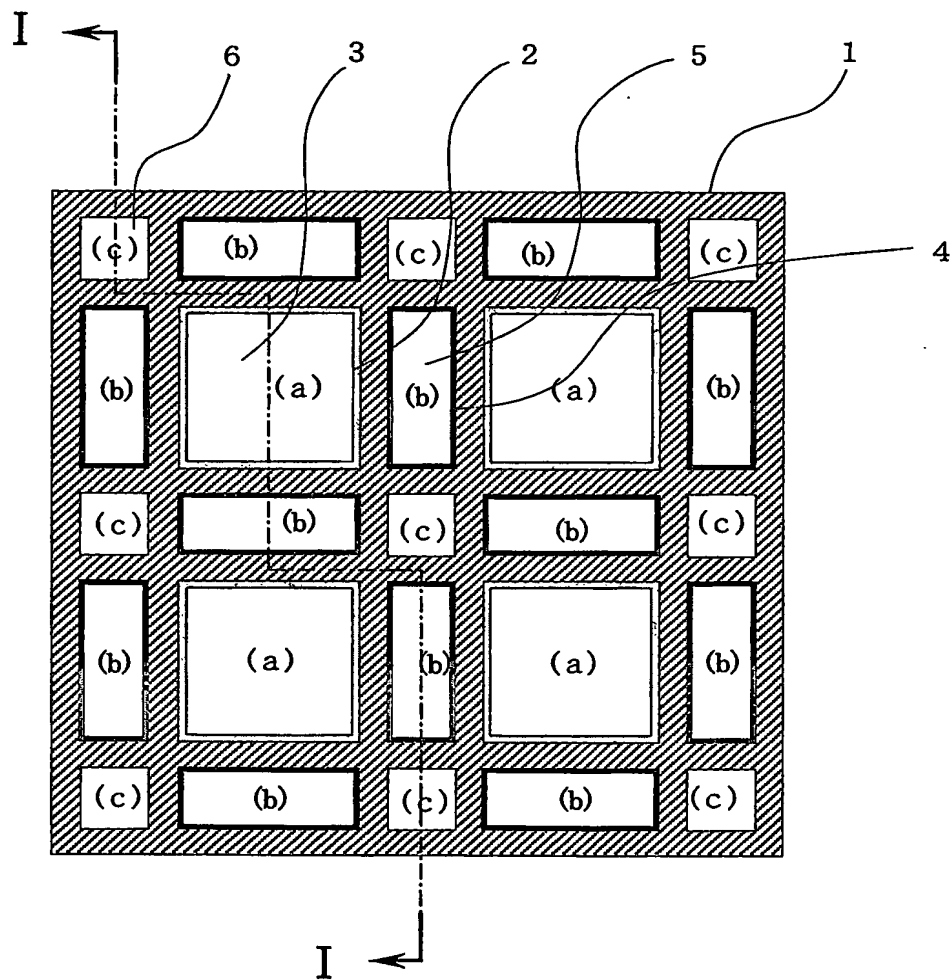


図 6

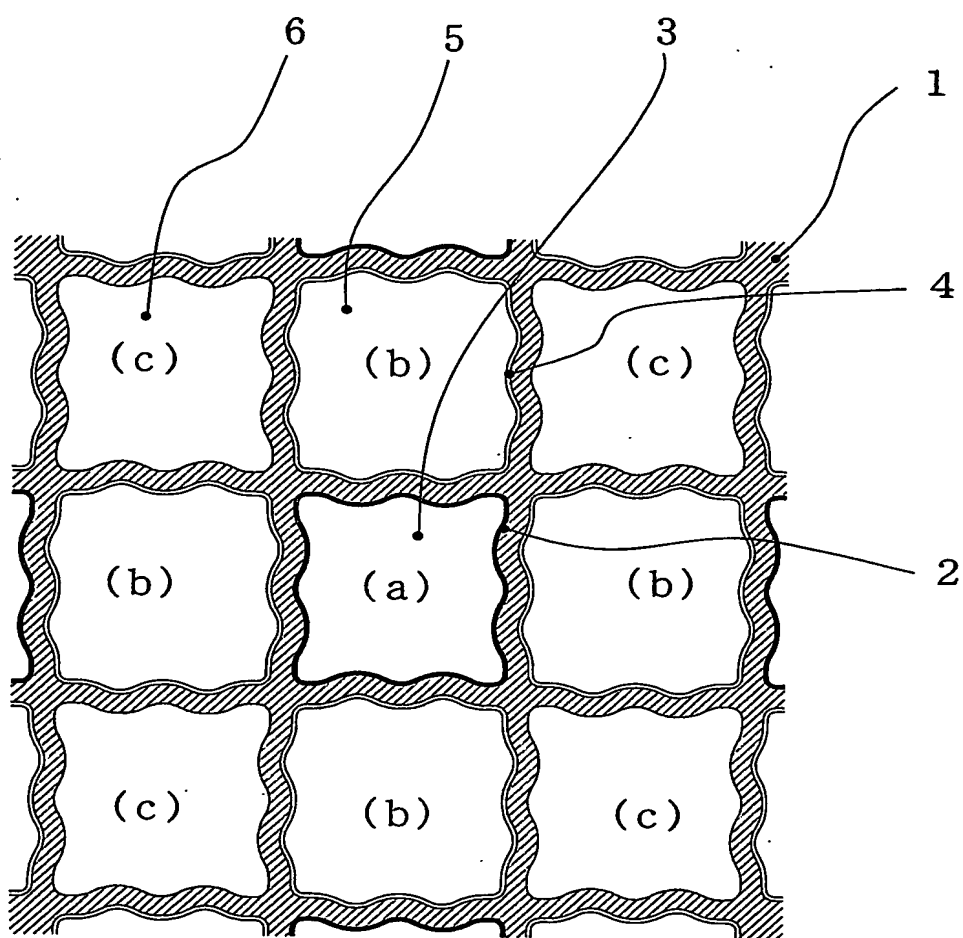
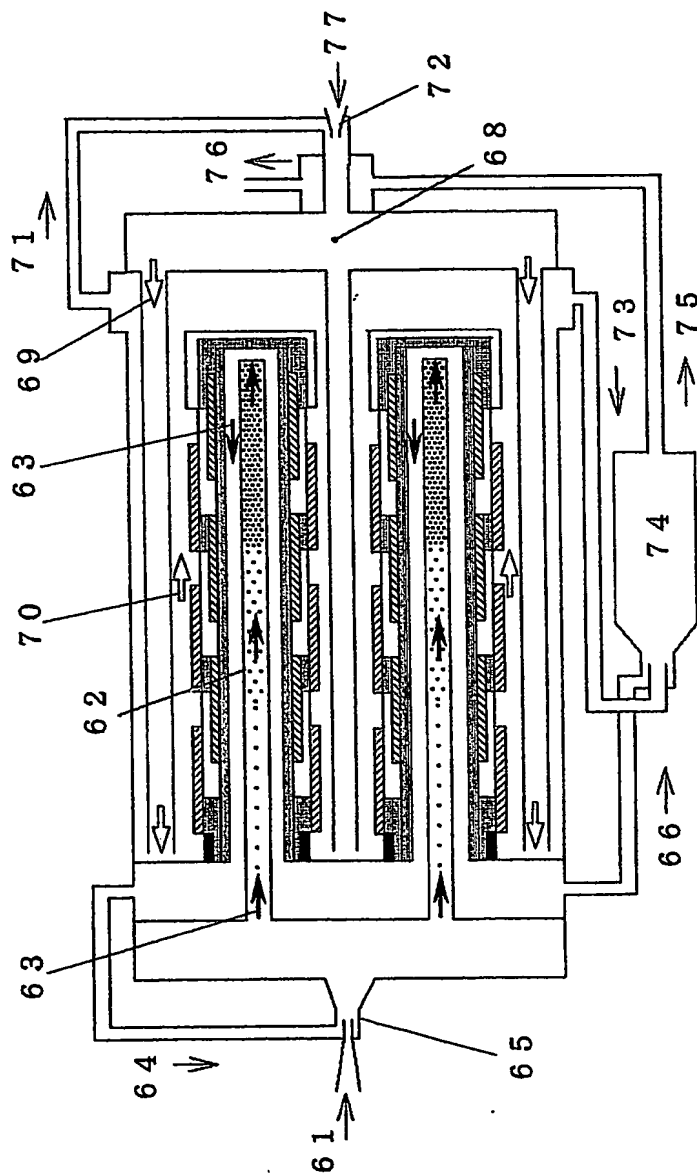


図 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003316

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/12, H01M8/04, H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/12, H01M8/04, H01M8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-297344 A (Toho Gasu Kabushiki Kaisha), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 11-297343 A (Toho Gasu Kabushiki Kaisha), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 3-59956 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 March, 1991 (14.03.91), Claims; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2004 (19.04.04)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/12, H01M8/04, H01M8/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/12, H01M8/04, H01M8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-297344 A (東邦瓦斯株式会社) 1999. 10. 29 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-297343 A (東邦瓦斯株式会社) 1999. 10. 29 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 3-59956 A (日本碍子株式会社) 1991. 03. 14 . 特 許請求の範囲、第1-8図 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477